

СЕКЦИЯ 12. СОВРЕМЕННЫЕ ТЕХНОЛОГИИ ПОДГОТОВКИ И ПЕРЕРАБОТКИ ПРИРОДНЫХ РЕСУРСОВ. ПОДСЕКЦИЯ 2 – ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ ПОДГОТОВКИ И ПЕРЕРАБОТКИ ГОРЮЧИХ ИСКОПАЕМЫХ

негорючих компонентов газа наблюдался для топливной смеси с содержанием рапсового масла ~65-67 вес.%. При этом общая производительность газогенерации падала до 80-85% от наблюдаемого для чистого торфа.

Можно сделать заключение, что режимы газификации смеси топлива на основе торфа и рапсового масла в различных соотношениях принципиально отличаются от того, что наблюдается при конверсии чистого торфа. Основными эффектами добавления рапсового масла в состав смеси служат повышение средней температуры газификации и резкий рост концентрации горючих компонентов генераторного газа при заданной интенсивности нагрева от внешнего источника. С учетом того, что рапсовое масло является полностью возобновляемым компонентом топлива, применение смеси, где его содержание составляет порядка 2/3, является оправданным с экологической и экономической точки зрения.

С учетом того, что рапсовое масло является очень неудобным топливом для непосредственного сжигания (практически не зажигается при атмосферном давлении даже при температурах порядка 1000 °C), то предложенный подход выглядит особенно привлекательным способом его промышленного использования. Торф, в данном случае, выступает в качестве свето-поглощающего наполнителя, чье медленное окисление поддерживает температуру в зоне конверсии на 250 °C выше той, что обеспечивается сторонним нагревом.

Применение некогерентных источников света для энергетической накачки процесса газификации топлив позволяет существенно повысить его производительность за счет возможности получать тепловые потоки, невозможные при традиционных методах нагрева (горением топлива даже при кислородном дутье или электронагрев). Выполненные исследования демонстрируют, что предложенный метод газификации смесей топлив позволяет производить синтез-газ с достаточно высокой теплотворной способностью при атмосферном давлении. Использование сфокусированного потока солнечного излучения позволяет без особых затруднений достигать условий, необходимых для запуска термохимической конверсии. При этом изменение интенсивности входящего теплового потока, варьирований концентрации рапсового масла в составе топливной смеси являются достаточно удобными параметрами для регулирования протекания процесса газификации смесей топлива растительного происхождения. Применение свето-индуцированной газификации с использованием солнечного света является дешевым и удобным путем газификации смесей углеводородов с производством горючего газа.

Литература

1. BP Statistical Review of World Energy. [Электронный ресурс]. - Режим доступа: <http://www.bp.com>, свободный. – Загл. с экрана.
2. Egorov R.I., Zaitsev A.S., Taburchinov R.I. Efficiency of different heat exchange mechanisms for ignition of coal-water compositions // Energy and Fuels. – 2019. – V. 33. – P. 7830-7834.
3. Zaitsev, A.S., Egorov, R.I., Salgansky, E.A, Activation of the fuels with low reactivity using the high-power laser pulses // Energies, 2018 V. 11, P. 48-53
4. Kumar, A. A review on technological options of waste to energy for effective management of municipal solid waste // Waste Management. – 2017. – V. 69. P. 407 – 422.
5. Tabasová, A., Kropáča, J., Kermes V. Waste-to-energy technologies: Impact on environment // Energy. – 2012. – V. 44. – P. 146-15.
6. Алешина, А. С. Сергеев В.В. Газификация твёрдого топлива: учеб. пособие. – СПб.: Изд-во Политехн. ун-та, 2010. – 202 с.
7. Zaitsev A.S., Egorov R.I., Strizhak P.A. Light-induced gasification of the coal-processing waste: Possible products and regimes // Fuel. – 2017. – V. 212. – P. 347-352.

КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ УГЛЕВОДОРОДОВ ДИЗЕЛЬНЫХ ФРАКЦИЙ С ДЕПРЕССОРНО-ДИСПЕРГИРУЮЩЕЙ ПРИСАДКОЙ

Бердникова А.А., Францина Е.В.

Научный руководитель - научный сотрудник Е.В. Францина

Национальный исследовательский Томский политехнический университет, г. Томск, Россия

В настоящее время, в связи с обширным использованием дизельных двигателей в автотракторной технике в дизельное топливо вовлекаются тяжелые нефтяные фракции, для повышения температуры конца кипения [5]. С каждым годом, возрастает потребность в извлечении нефти, содержащей большое количество н-парафинов [4]. В процессах подготовки и переработки нефти тугоплавкие парафиновые углеводороды оказываются в составе производимых топлив [5]. Применение таких дизельных топлив затруднено, поскольку при низких температурах подвижность таких топлив уменьшается, температуры застывания возрастают, и необходимо дополнительно применять системы топливоподачи [4].

Для того, чтобы улучшать низкотемпературные свойства дизельного топлива необходимо снижать содержание тугоплавких парафинов [1]. Различные группы н-парафинов имеют различное влияние на низкотемпературные свойства дизельных топлив. Необходимо учитывать их количество, распределение по молекулярным массам, соотношение с изопарафинами и низкомолекулярными парафинами. Содержание цепочек парафина с количеством углеводородных атомов в цепи до C₁₁, указывает на наличие легкокипящих фракций в составе дизельном топливе и при снижении температуры топлива, такие лёгкие фракции будут приводить к кристаллизации парафинов при температуре, выше температуры помутнения. Содержание числа углеродных атомов в цепи парафинов от C₁₁ до C₁₇ при добавлении депрессорно-диспергирующей присадки, будет способствовать понижению предельной температуры фильтруемости. Парафины, с длиной цепи C₁₈ и выше являются тугоплавкими

и наиболее неблагоприятными [1]. Твердые высокомолекулярные алканы нормального и малоразветвленного строения ухудшают низкотемпературные свойства самой нефти и ее продуктов [3]. Это связано с тем, что при понижении температуры н-парафины выпадают в виде кристаллов, ухудшая фильтрование топлив через фильтроэлементы двигателя и, тем самым, вызывая забивку топливной арматуры [5]. В связи с этим, увеличивается дефицит в промышленности дизельных топлив, застывающих при низких температурах [5].

Для улучшения низкотемпературных свойств дизельного топлива, одним из самых популярных методов является добавление депрессорно-диспергирующей присадки, выполняющей две функции. Депрессор не позволяет агрегации кристаллов парафинов, за счёт адсорбции на их поверхности, препятствуя агрегации и образуя верхний прозрачный и нижний мутный слой. Адсорбируясь на поверхности кристаллов. Таким образом, депрессор снижает температуру застывания и предельную температуру фильтруемости дизельного топлива и препятствует образованию засоров в фильтрах. Диспергатор не позволяет топливу расслаиваться в течение продолжительного периода времени даже при понижении температуры до температуры помутнения дизельного топлива [3].

Наиболее популярными депрессорно-диспергирующими присадками являются: сополимер этилена с винилацетатом (Dodiflow [3]), АддиТОП ДДП [5], «Dodiflow-5057» [2], композиции «Keroflux – ES 6100» и сополимер, содержащий в составе цетилметакрилат [2], сополимеры винилацетата и стеарилметакрилата [3], сополимеры этилена и эфиров акриловых кислот [2], Clariant [1], сополимеры α -олефинамов, винилацетата, и этилена [7]. На сегодняшний день, разработка комплексной депрессорно-диспергирующей присадки, отвечающей всем требованиям дизельного топлива, является одной из важнейших задач. Однако, для решения данной задачи необходимо привлекать квантово-химические методы анализа, поскольку межмолекулярные взаимодействия, возникающие между дизельным топливом и депрессорно-диспергирующей присадкой, оказывают значительное влияние на низкотемпературные характеристики.

В данной работе, проведено исследование межмолекулярных взаимодействий, возникающих при нахождении углеводородов дизельного топлива в одной системе с депрессорно-диспергирующей присадкой. Системы групп углеводородов дизельного топлива с присадками построены с помощью программного комплекса GaussView. В программе Gaussian были рассчитаны и оценены такие параметры, как энтальпия и энергия межмолекулярного взаимодействия углеводородов дизельных фракций, таких как: парафины $C_8 - C_{16}$, ароматика $C_8 - C_{16}$, нафтен $C_8 - C_{16}$ с депрессорно-диспергирующей присадкой. Метод расчёта – полуэмпирический, pm6. Условия стандартные: температура – 298 К, давление – 1 МПа В качестве депрессорной присадки был выбран винилацетат. В качестве диспергирующих присадок были выбраны ундециламин итаконовой кислоты и н-додецилсукцинимид. Энергия, энтальпия межмолекулярного взаимодействия углеводородов дизельных фракций с депрессорно-диспергирующими присадками рассчитывалась по формуле:

$$\Delta E(H)_{вз} = E(H)_{вз(у/в+ВА+ДД)} - E(H)_{у/в} - E(H)_{ВА} - E(H)_{ДД}$$

где $E(H)_{вз(н-пар+ВА+ДД)}$ – энергия (энтальпия) взаимодействия группы углеводородов (н-парафинов, нафтен, ароматики) с винилацетатом и депрессорно-диспергирующей присадкой.

$E_{у/в}$ – энергия (энтальпия) группы углеводородов (парафинов, ароматики, нафтен)

$E(H)_{ВА}$ – энергия (энтальпия) винилацетата

$E(H)_{ДД}$ – энергия (энтальпия) диспергирующей присадки

Результаты расчётов углеводородов дизельных фракций с винилацетатом и диспергирующими присадками приведены в таблице 1.

Таблица 1

Энтальпии и энергии реакций межмолекулярного взаимодействия углеводородов от C_8 до C_{16} с винилацетатом и ундециламином итаконовой кислоты (н-додецилсукцинимидом)

Ундециламин итаконовой кислоты			Н-додецилсукцинимид		
Количество углеводородов с присадками	$\Delta E_{ср}$ реакции, Дж/моль*К	$\Delta H_{ср}$ реакции, кДж/моль	Количество углеводородов с присадками	$\Delta E_{ср}$ реакции, Дж/моль*К	$\Delta H_{ср}$ реакции, кДж/моль
Парафины			Парафины		
$C_8 - C_{12}$	14,91	-25,00	$C_8 - C_{12}$	10,80	-14,92
			$C_8 - C_{16}$	13,49	-18,56
Ароматика			Ароматика		
C_8	13,54	-32,15	C_8	13,08	-31,47
$C_8 - C_{16}$	-	-	$C_8 - C_{16}$	13,40	-24,84
Нафтен			Нафтен		
$C_8 - C_{12}$	13,53	-26,83	$C_8 - C_{12}$	9,97	-17,43
$C_8 - C_{16}$	-	-	$C_8 - C_{16}$	13,37	-23,35

Таблица 1 показывает, что при взаимодействии углеводородов дизельного топлива с ундециламином итаконовой кислоты наибольшие значения энергии (14,91 Дж/моль*К) и энтальпии (-25,00 кДж/моль*К) межмолекулярных взаимодействий наблюдаются для парафиновых углеводородов, что подтверждает наличие большего влияния депрессорно-диспергирующей присадки на парафиновые углеводороды, содержащиеся в топливе. При взаимодействии углеводородов дизельного топлива ($C_8 - C_{16}$) с н-додецилсукцинимидом наибольшую энергию и энтальпию межмолекулярного взаимодействия также имеют парафиновые углеводороды (13,49 Дж/моль*К), наименьшую – нафтен (13,37 Дж/моль*К). Наибольшую энтальпию межмолекулярного взаимодействия имеют парафиновые углеводороды (-18,56 кДж/моль*К), наименьшую – ароматические углеводороды (-24,84 кДж/моль*К).

СЕКЦИЯ 12. СОВРЕМЕННЫЕ ТЕХНОЛОГИИ ПОДГОТОВКИ И ПЕРЕРАБОТКИ ПРИРОДНЫХ РЕСУРСОВ. ПОДСЕКЦИЯ 2 – ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ ПОДГОТОВКИ И ПЕРЕРАБОТКИ ГОРЮЧИХ ИСКОПАЕМЫХ

что также подтверждает сильное межмолекулярное взаимодействие депрессорно-диспергирующей присадки с парафиновыми углеводородами, и, менее сильное с ароматическими и нафтеновыми углеводородами.

При сравнении депрессорно-диспергирующих присадок, значения энергий межмолекулярного взаимодействия н-парафинов с н-додецилсукциниамидом меньше, чем при взаимодействии с ундециламинитакановой кислоты для парафинов (C₈-C₁₂) на 4,10 Дж/моль*К, для нафтен (C₈-C₁₂) на 3,55 Дж/моль*К. Значения энтальпий межмолекулярного взаимодействия при взаимодействии с н-додецилсукциниамидом, больше, чем при взаимодействии с ундециламинитакановой кислоты: для парафинов на 10,08 кДж/моль, для нафтен на 9,40 кДж/моль. Это, вероятно, говорит о том, что наибольшая приёмистость дизельного топлива будет к депрессорно-диспергирующей присадке, содержащей н-додецилсукциниамид.

С помощью параметров энергии и энтальпии межмолекулярных взаимодействий было оценено взаимодействие различных углеводородов дизельной фракции с депрессорно-диспергирующей присадкой. Было установлено, что:

1. Депрессорно-диспергирующая присадка оказывает наибольшее влияние на парафиновые углеводороды, содержащиеся в топливе.

2. Наибольшее влияние на парафиновые углеводороды в составе дизельного топлива оказывает н-додецилсукциниамид.

Полученные параметры послужат обоснованием для выбора депрессорно-диспергирующей присадки, а также для разработки математической модели определения температуры застывания дизельных фракций, с учётом изменения углеводородного состава и межмолекулярных взаимодействий, возникающих между углеводородами дизельных фракций и присадками.

Литература

1. Гилева, М. В. Применение депрессорно-диспергирующей присадки при получении дизельного топлива для арктического климата [Текст] / М. В. Гилева, Н. А. Кулакова, В. Г. Рябов // Вестник ПНИПУ. – 2015. – №4. – С. 147-160.
2. Присадки для эксплуатации топлив при низких температурах [Текст] / А. Я. Дугиева, Б. А. Гайтукаева, Арсакова Р. Д., Султыгова З. Х. // Фундаментальные исследования. – 2012. – №9. – С.450-454.
3. Депрессорно диспергирующая присадка для гидроочищенного экологически чистого дизельного топлива [Текст] / Н. Д. Зинина, К. Ю. Симанская, М. В. Павловская, Д. Ф. Гришин // Нефтепереработка и нефтехимия. – 2013. – №8. – С.37-40.
4. Кондрашева, Н. К. Улучшение низкотемпературных свойств дизельных и судовых топлив при помощи депрессорных присадок [Текст] / Н. К. Кондрашева, Д. О. Кондрашев, В. А. Рудко // Академический журнал Западной Сибири. – 2014. – Т. 10 – №2 (51). – С.41
5. Маннапов, И. В. Модификация свойств дизельных топлив присадками различного функционального назначения [Текст] / И. В. Маннапов, А. Ю. Спащенко // Электронный научный журнал «Нефтегазовое дело». – 2014. – №3. – С.168-185.
6. Митусова, Т. Н. Современные дизельные топлива и присадки к ним [Текст] : учеб. Пособие / Т. Н. Митусова, Е. В. Полина, М. В. Калинина. – М.: Техника, 2002. – 64 с.
7. Выбор депрессорных присадок для дизельных топлив [Текст] / Ч. Хань, К. Зен, Х. Линь, П. Ван. // Химия и технология топлив и масел. – 2010. – №5. – С.18.

НЕСТАЦИОНАРНОЕ МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПИРОЛИЗА БЕНЗИНОВОЙ ФРАКЦИИ

Бунаев А.А., Долганова И.О., Долганов И.М., Чернышов М.Н.

Научный руководитель - научный сотрудник И.О. Долганова

Национальный исследовательский Томский политехнический университет, г. Томск, Россия

В настоящее время процесс пиролиза углеводородов чаще всего проводится в трубчатых печах. Эффективность проведения процесса в аппаратах данного типа в многом зависит как состава подаваемого сырья, так и от термодинамических условий системы. Тем не менее, она так или иначе уменьшается в течение всего времени работы установки, так как в результате побочных процессов пиролиза в трубах печи накапливается кокс. Под действием высоких температур сырьевые углеводороды разлагаются на более легкие олефины, которые вступают в реакции полимеризации с образованием высокомолекулярных соединений. Эти промежуточные побочные продукты взаимодействуют друг с другом в реакциях поликонденсации. Таким образом в результате побочных процессов образуются соединения кокса. Его молекулы формируют крупные структуры, которые оседают на внутренней поверхности труб печи пиролиза.

В результате накопления кокса уменьшается эффективный диаметр реакционной трубы печи пиролиза, что, соответственно, ведет к увеличению значения времени контакта. Это, в свою очередь, приводит к тому, что снижается выход целевых продуктов пиролиза – этилена и пропилена. Также вследствие отложения кокса возникают участки теплового напряжения на реакторных трубах печи. В этих местах может возникнуть прогар, что потребует остановки производства и замены данной детали аппарата.

С целью повышения эффективности процесса, усовершенствование ведения процесса пиролиза углеводородов ведется по двум основным направлениям. Во-первых, проводится улучшение самого технологического процесса – то есть, применение более совершенных конструкций и устройств. Таким образом, разрабатываются новые конфигурации реакторных труб печей, принимаются меры повышения степени утилизации